

Partial Translation

[0011] Also, in the organic electroluminescence element of this invention, when forming protrusions and depressions on at least one electrode that comes into contact with the light-emitting layer and the carrier transfer layer as described above, the difference of height between a protrusion and a depression was in the range 30-1000Å.

[0012] When forming protrusions and depressions on at least one electrode that comes into contact with the light-emitting layer and the carrier transfer layer as described above, the protrusions and depressions can be formed directly on the surface the electrode by subjecting the electrode to surface treatment. For example, with the electrode formed on the substrate surface, the substrate is subjected to ultrasonication in water containing aluminum oxide particles, thereby forming protrusions and depressions on the surface of the electrode that is formed on the substrate. Alternatively, the substrate on which the electrode is to be formed can be subjected to surface treatment in order to form protrusions and depressions on the substrate surface, followed by formation of an electrode on the surface of the substrate on which protrusions and depressions are formed in the above manner, thereby forming on the electrode surface protrusions and depressions that correspond to the protrusions and depressions formed on the substrate surface. If an electrode is formed on the surface of a substrate on which protrusions and depressions are formed in the above manner, the protrusions and depressions of the surface of the electrode are slightly relaxed from the protrusions and depressions of the surface of the substrate. For this reason, the protrusions and depressions formed on the surface of the substrate are desirably made larger than those formed directly on the surface of the substrate.

[0014] In the organic EL element of this invention, fine protrusions and depressions are formed on at least one electrode that comes into contact with the light-emitting layer and the carrier transfer layer, in order to increase the area of contact with the light-emitting layer and the carrier transfer layer. For this reason, electrons and holes are injected from the electrode into the light-emitting layer and the carrier transfer layer in an efficient manner. These efficiently-injected electrons and holes are recombined in the light-emitting layer to emit light. This improves light-emitting characteristics resulting in bright EL light.

[0015] In forming protrusions and depressions on at least one electrode that comes into contact with the light-emitting layer and the carrier transfer layer, if the protrusions and depressions on the electrode surface are excessively large, problems occur including non-uniformity of the thickness of the carrier transfer layer and the light-emitting layer formed on the electrode, failing to provide sufficient light-emitting characteristics. On the other hand, if these protrusions and depressions are excessively small, the increase in the area of contact with the light-emitting layer and the carrier transfer layer is not sufficient. This leads to an insufficient increase in electrons and holes that are injected from the electrode into the light-emitting layer and the carrier transfer layer, failing to sufficiently improve light-emitting characteristics. For this reason, as described above, if the difference of height between a protrusion and a depression on the electrode surface is set in the range 30-1000Å, the carrier transfer layer and the light-emitting layer formed on the electrode are not adversely affected, making it possible to sufficiently improve light-emitting characteristics.

[0022] First, glass substrate 1 having on its surface hole injection electrode 2 made of ITO was subjected to surface treatment of ultrasonication in water containing aluminum oxide particles (Al_2O_3 , particle diameter: 0.06 μm) for 20 minutes, thereby forming the above-described fine protrusions and depressions on surface 2a of hole injection electrode 2. Then this was washed using neutral detergent and subjected to ultrasonication in acetone and ethanol each for 20 minutes. This was then immersed in boiled ethanol for approximately one minute, and taken out and immediately dried by blowing.

[0023] Onto surface 2a of hole injection electrode 2 on which fine protrusions and depressions were formed and that was made of ITO, the above-described TPD was vacuum-deposited to form hole transfer layer 3. Subsequently, onto this hole transfer layer 3, a mixture of the above-described BeBq_2 and Quinacridone was vacuum-deposited to form light-emitting layer 4. Further, onto this light-emitting layer 4, electron injection electrode 5 made of magnesium/indium alloy was formed. Each deposition was carried out in a vacuum of 1×10^{-5} Torr and at a substrate temperature of 20°C. Formation of hole transfer layer 3 and light-emitting layer 4 was carried out at a deposition rate of 2 Å/sec.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-185983

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/26				
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-340283
(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000001889
三洋電機株式会社 /
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(72) 発明者 浜田 祐次
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72) 発明者 佐野 健志
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72) 発明者 藤田 政行
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(74) 代理人 弁理士 松川 克明

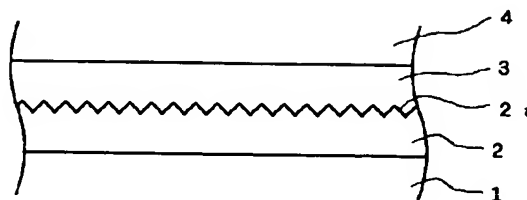
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 ホール注入電極と電子注入電極とから注入された電子とホールとを発光層内において再結合させて発光させるにあたり、十分な輝度を持つE L光が得られるようになった発光特性の良い有機E L素子を提供する。

【構成】 ホール注入電極2と電子注入電極5との間に、少なくとも有機材料を用いた発光層4とキャリア輸送層3とが積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記の発光層4やキャリア輸送層3と接触する少なくとも一方の電極2の面2 aに微細な凹凸を形成した。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、少なくとも有機材料を用いた発光層とキャリア輸送層とが積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記の発光層やキャリア輸送層と接触する少なくとも一方の電極の面に微細な凹凸が形成されてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記の発光層やキャリア輸送層と接触する少なくとも一方の電極の面に形成される凹凸の高低差が 30～1000 Å の範囲であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、少なくとも有機材料を用いたキャリア輸送層と発光層とが積層されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子に係り、特に、ホール注入電極や電子注入電極から発光層やキャリア輸送層にホールや電子が効率よく注入されて、十分な輝度を持つエレクトロルミネッセンス光が得られるようになった有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、情報機器の多様化等とともに、従来より一般に使用されている CRT に比べて消費電力や空間占有面積が小さい平面表示素子のニーズが高まり、このような平面表示素子の一つとしてエレクトロルミネッセンス素子（以下、EL 素子と略す。）が注目されている。

【0003】そして、この EL 素子は使用する材料によって無機 EL 素子と有機 EL 素子に大別され、無機 EL 素子においては、一般に発光部に高電界を作用させ、電子をこの高電界中で加速して発光中心に衝突させ、これにより発光中心を励起させて発光させるようになっている。一方、有機 EL 素子においては、電子注入電極とホール注入電極とからそれぞれ電子とホールとを発光部内に注入させ、このように注入された電子とホールとを発光中心で再結合させて、有機分子を励起状態にする。そして、この有機分子が励起状態から基底状態に移るときに蛍光を発光するようになっている。

【0004】ここで、無機 EL 素子においては、上記のように高電界を作用させるため、その駆動電圧として 100～200 V と高い電圧を必要とするのに対し、上記の有機 EL 素子においては、5～20 V 程度の低い電圧で駆動できるという利点があった。また、このような有機 EL 素子においては、発光材料である蛍光物質を選択することによって適当な色彩に発光する発光素子を得ることができ、フルカラーの表示装置等としても利用できるという期待があり、近年、このような有機 EL 素子について様々な研究が行なわれるようになった。

【0005】そして、上記の有機 EL 素子における素子構造としては、ホール注入電極と電子注入電極との間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とを積層させた DH 構造と称される三層構造のものや、ホール注入電極と電子注入電極との間にホール輸送層と電子輸送性に富む発光層とが積層された SH-A 構造と称される二層構造のものや、ホール注入電極と電子注入電極との間にホール輸送性に富む発光層と電子輸送層とが積層された SH-B 構造と称される二層構造のものが知られていた。

【0006】しかし、このような有機 EL 素子は、上記のように無機 EL 素子に比べて低電圧で駆動でき、多色化が容易であるという利点を有しているが、得られる EL 光の輝度などがまだ十分ではなく発光特性が低いという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、有機 EL 素子における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、ホール注入電極と電子注入電極とから注入された電子とホールとを発光層内において再結合させて発光させるにあたり、十分な輝度を持つ EL 光が得られるようになった発光特性の良い有機 EL 素子を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明においては、上記のような課題を解決するため、ホール注入電極と電子注入電極との間に、少なくとも有機材料を用いた発光層とキャリア輸送層とが積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記の発光層やキャリア輸送層と接触する少なくとも一方の電極の面に微細な凹凸を形成するようにしたのである。

【0009】ここで、この有機 EL 素子においては、そのホール注入電極として、金や ITO（インジウムスズ酸化物）等の仕事関数の大きな材料を用いるようにする一方、電子注入電極としては、マグネシウム等の仕事関数の小さな電極材料を用いるようにし、EL 光を取り出すために、少なくとも一方の電極を透明にする必要があり、一般にはホール注入電極に透明で仕事関数の大きい ITO を用いるようにする。

【0010】また、この発明における有機 EL 素子の素子構造は、前記の DH 構造、SH-A 構造、SH-B 構造の何れの構造のものであっても良い。

【0011】また、この発明における有機エレクトロルミネッセンス素子においては、上記のように発光層やキャリア輸送層と接触する少なくとも一方の電極の面に凹凸を形成するにあたり、この凹凸の高低差が 30～1000 Å の範囲になるようにした。

【0012】ここで、上記のように発光層やキャリア輸送層と接触する少なくとも一方の電極の面に凹凸を形成するにあたっては、例えば、基板の表面に電極を形成した状態で、この基板を酸化アルミニウム粒子を含有する

水中で超音波処理し、この基板の表面に形成された電極の表面に凹凸を形成する等、電極に表面処理を行なうて、電極の表面に直接凹凸を形成する他、電極を設ける基板を表面処理して、この基板の表面に凹凸を形成し、このように凹凸が形成された基板の表面に電極を形成して、基板の表面における凹凸に対応した凹凸を電極の表面に形成するようにしてもよい。なお、このように凹凸が形成された基板の表面に電極を形成すると、電極の表面における凹凸が基板の表面における凹凸より若干緩和されるため、電極の表面に直接形成する凹凸よりも大きな凹凸を基板の表面に形成しておくことが望ましい。

【0013】

【作用】この発明における有機EL素子においても、電子注入電極とホール注入電極との間に設けられた発光層やキャリア輸送層に、電子注入電極とホール注入電極とからそれぞれ電子とホールとを注入させ、このように注入された電子とホールとを発光層において再結合させて、有機分子を励起状態とし、この有機分子が励起状態から基底状態に移るときに蛍光を発光するようになっている。

【0014】ここで、この発明における有機EL素子においては、発光層やキャリア輸送層と接触する少なくとも一方の電極の面に微細な凹凸を形成し、発光層やキャリア輸送層と接触する面積を大きくしているため、この電極から電子やホールが発光層やキャリア輸送層に効率よく注入されるようになる。そして、このように効率よく注入された電子やホールが発光層において再結合されて発光するようになり、その発光特性が向上して輝度の高いEL光が得られるようになる。

【0015】また、上記のように発光層やキャリア輸送層と接触する少なくとも一方の電極の面に凹凸を形成するにあたり、電極の面における凹凸が大きすぎると、この電極上に形成されるキャリア輸送層や発光層の膜厚が不均一になる等の問題が生じて十分な発光特性が得られなくなる一方、この凹凸が小さすぎると、発光層やキャリア輸送層と接触する面積の増加が十分ではなく、電極から発光層やキャリア輸送層に注入される電子やホールの増加が少なく、発光特性を十分に向上させることができなくなる。このため、上記のように電極の面における凹凸の高低差が30～1000Åの範囲になるようにすると、この電極上に形成されるキャリア輸送層や発光層に悪影響を及ぼすことなく、発光特性を十分に向上させることができるようになる。

【0016】

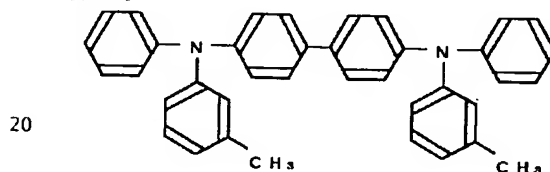
【実施例】以下、この発明の実施例に係る有機EL素子を添付図面に基つて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この実施例における有機EL素子が耐久性等の点で優れていることを明らかにする。

【0017】（実施例1）この実施例における有機EL素子は、図1に示すように、ガラス基板1上に、ITO

で構成された透明なホール注入電極2と、下記化1に示すN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(以下、TPDと略す。)で構成された膜厚が500Åのホール輸送層3と、下記化2に示す10-ベンゾ[h]キノリノール-ベリリウム錯体(以下、BeBqと略す。)からなるホスト材料に下記化3に示すキナクリドンがゲスト材料として0.03wt%ドープされた膜厚が500Åの発光層4と、マグネシウム・インジウム合金(Mg:In=10:1)で構成された膜厚が2000Åの電子注入電極5とが順々に形成されたSH-A構造になっていると共に、図2に示すように、上記のホール輸送層3と接触するホール注入電極2の面2aに微細な凹凸が形成されている。

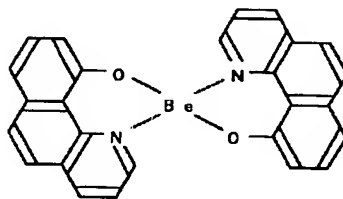
【0018】

【化1】



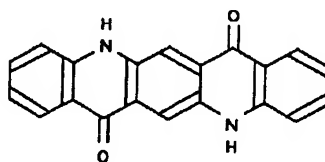
【0019】

【化2】



【0020】

【化3】



【0021】次に、この実施例の有機EL素子を製造する方法を具体的に説明する。

【0022】まず、表面にITOで構成されたホール注入電極2が形成されたガラス基板1を酸化アルミニウム粒子(Al₂O₃、粒子径0.06μm)を含有する水中に入れて20分間超音波洗浄して表面処理を行ない、ホール注入電極2の面2aに上記のような微細な凹凸を形成した後、これを中性洗剤により洗浄し、さらにアセトン中で20分間、エタノール中で20分間それぞれ超音波洗浄を行ない、その後、これを沸騰したエタノール中に約1分間浸漬させて取り出した後、すぐにこれを送風乾燥させた。

【0023】そして、上記のように微細な凹凸が形成されたITOからなるホール注入電極2の面2aに上記のTPDを真空蒸着させてホール輸送層3を形成し、続いてこのホール輸送層3上に上記のBeBq₂とキナクリドンとの混合物を真空蒸着させて発光層4を形成し、さらにこの発光層4の上にマグネシウム・インジウム合金からなる電子注入電極5を形成した。なお、これらの蒸着は何れも真空度 1×10^{-6} Torr、基板温度20°Cで行なうと共に、上記のホール輸送層3及び発光層4を形成するにあたってはそれぞれその蒸着速度を2 Å/s 10 secの条件で行なった。

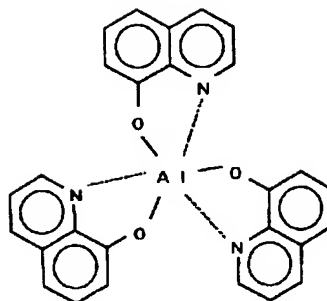
【0024】そして、上記のホール注入電極2にプラス、電子注入電極5にマイナスのバイアスを印加させて発光させるようにした。

【0025】（比較例1）この比較例の有機EL素子においては、表面にITOで構成されたホール注入電極2が形成されたガラス基板1を酸化アルミニウム粒子を含有する水中で超音波洗浄して表面処理する工程をなくし、ホール輸送層3と接触するホール注入電極2の面2aに微細な凹凸が形成されてないものを使用し、それ以外は上記実施例1の有機EL素子と同様にして構成した。 20

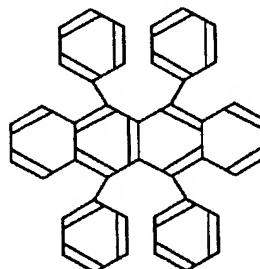
【0026】（実施例2）この実施例の有機EL素子においては、上記実施例1と同様に、表面にITOで構成されたホール注入電極2が形成されたガラス基板1を酸化アルミニウム粒子を含有する水中で超音波洗浄して表面処理し、ホール輸送層3と接触するホール注入電極2の面2aに微細な凹凸を形成したものをを用いるようにした。

【0027】そして、この実施例の有機EL素子においては、上記実施例1の有機EL素子と発光層4だけを変更し、下記の化4に示すトリス（8-キノリノール）アルミニウム錯体（以下、Alq₃と略す。）からなるホスト材料に下記化5に示すブレンがゲスト材料として1.15wt%ドープされた発光層4を設けるようにした。 30

*【0028】
【化4】



【0029】
【化5】



【0030】（比較例2）この比較例の有機EL素子においては、上記比較例1と同様に、ホール輸送層3と接触するホール注入電極2の面2aに微細な凹凸が形成されてないものを使用し、それ以外は上記実施例2の有機EL素子と同様にして構成した。

【0031】次に、上記実施例1、2及び比較例1、2の各有機EL素子におけるホール注入電極2と電子注入電極5との間に9Vの電圧を印加して、各有機EL素子を発光させるようにし、各有機EL素子における発光輝度、電流密度、発光波長及び発光色を調べ、その結果を下記の表1に示した。

【0032】

*【表1】

	発光輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	発光波長 (nm)	発光色
実施例1	14600	260	540	緑色
比較例1	10000	200	540	緑色
実施例2	12000	270	562	黄色
比較例2	8000	210	562	黄色

【0033】この結果から明かなように、上記実施例1、2の有機EL素子のようにホール輸送層3と接触す 50

るホール注入電極2の面2aに微細な凹凸を形成すると、ホール輸送層3と接触するホール注入電極2の面2

* 結合されて発光するようになり、発光特性が向上して輝度の高いE1光が得られるようになった。

【0037】また、上記のように発光層やキャリア輸送層と接触する少なくとも一方の電極の面に凹凸を形成するにあたり、電極の面における凹凸の高低差が30～1000Åの範囲になるようにすると、発光層やキャリア輸送層と接触する面積が十分に増加すると共に、電極上に形成されるキャリア輸送層や発光層の膜厚が不均一になるということもなく、発光特性が十分に向上されるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図2】実施例1、2の有機EL素子において、ホール輸送層と接触するホール注入電極の面の状態を示した部分拡大断面図である。

【符号の説明】

1 ガラス基板

2 ホール注入電極

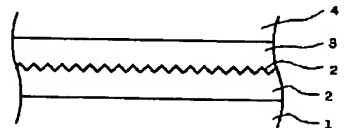
2 a ホール輸送層と接触するホール注入電極の面

3 ホール輸送層

4 発光層

5 電子注入電極

【圖2】



(72)発明者 藤井 孝則

(72)発明者 柴田 賢一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内